

ИНВЕРСИОННЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР "ИВА - ЗАК"

Г.М.Белышева, Н.А.Малахова, Л.В.Алешина, Л.Э.Стенина
Уральский государственный экономический университет
620219, Екатеринбург, ГСП-985, ул. 8 Марта, 62

Белышева Галина Михайловна - доцент кафедры химии Уральского государственного экономического университета, кандидат химических наук.

Область научных интересов: инверсионный вольтамперометрический анализ.

Автор 38 печатных работ, 3 авторских свидетельств.

Малахова Наталия Александровна - старший научный сотрудник кафедры химии Уральского государственного экономического университета, кандидат химических наук.

Область научных интересов: электроаналитическая химия.

Автор 40 печатных работ, 2 авторских свидетельств.

Алешина Людмила Викторовна - инженер кафедры химии Уральского государственного экономического университета.

Область научных интересов: методическое обеспечение инверсионного вольтамперометрического анализа.

Автор 5 печатных работ.

Стенина Людмила Эдуардовна - научный сотрудник кафедры химии Уральского государственного экономического университета.

Область научных интересов: электроаналитическая химия.

Автор 12 печатных работ.

В последние годы в связи с возросшим интересом к экологической безопасности метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) находит все большее применение в аналитическом контроле питьевых, природных, сточных вод, пищевых продуктов и продовольственного сырья, косметических препаратов, почв и т.д., содержащих токсичные элементы. Это обусловлено достаточно низкими пределами обнаружения элементов порядка 10^{-9} - 10^{-10} М (на уровне предельно-допустимых концентраций ПДК и ниже), хорошими метрологическими показателями, высокой селективностью, возможностью определения нескольких элементов одновременно без отделения высокоминерализованной матрицы, простотой и сравнительной дешевизной аппаратуры, возможностью проведения анализа в лабораторных и полевых условиях. По пределу обнаружения метод ИВ не уступает таким хорошо известным методам, как атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ААС) и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), а часто превосходит их. Некоторые сравнительные данные по этим методам приведены в [1].

Более 30 лет сотрудниками УрГЭУ под руководством проф. Х.З.Брайниной [2-4] разрабатываются теоретические основы метода ИВ и его приборное обеспечение. Сначала это были опытные партии (по 3 прибора), изготовленные Тбилиским НПО "ИСАРИ" и Гюмельским заводом измерительных приборов, затем производство анализаторов "ИВА-3" было сосредоточено в УСКБ метрологии г. Екатеринбурга. Приборы

прошли испытания в лабораториях УрГЭУ и КГХИ г. Ростова-на-Дону, в морских экспедициях на судах. Были получены хорошие отзывы об их работе. Всего за эти годы было изготовлено 90 приборов, которые нашли применение в лабораториях санэпиднадзора, водоканалов, охраны окружающей среды, промышленных предприятий, учебных лабораториях.

С 1995 г. Екатеринбургской фирмой НПВП "ИВА" и УСКБ метрологии (в настоящее время УЦСМ и С) выпускается инверсионный вольтамперометрический компьютерный анализатор "ИВА-ЗАК" (рис 1), предназначенный для анализа питьевых, природных и сточных вод, пищевых продуктов и продовольственного сырья, биологических, косметических, медицинских препаратов на содержание ионов меди, свинца, кадмия, цинка, никеля, хрома, молибдена, мышьяка, олова, марганца. Анализатор "ИВА-ЗАК" (ТУ 4215-001-05828695) включен в Государственный реестр средств измерений (№ 15168-96 от 20 февраля 1996 г.), имеет сертификат №2069 и допущен к применению в России.



Рис.1. Анализатор "ИВА-ЗАК"

Основные технические характеристики прибора "ИВА - ЗАК":

- питание от сети переменного тока 220 В, 50 Гц; потребляемая мощность 60 Вт;
- относительная погрешность анализатора 10 %;
- диапазон определяемых концентраций 0.5 - 2000 мкг/л;
- время анализа 15 -45 мин.;
- габаритные размеры прибора 360х310х140 мм;
- масса: электронного блока 5.6 кг; мешалки магнитной 1.0 кг.
- прибор допускает непрерывную 8-часовую работу.
- время прогрева прибора 30 мин.

Параметры анализируемой пробы:

- температура 15-50°С;
- давление - атмосферное;
- расход пробы 1 - 10 мл/анализ.

В состав анализатора "ИВА -ЗАК" входит электронный, электрохимический блоки и компьютер (или регистратор). Электронный блок состоит из двух частей: узел пробоподготовки и узел измерений.

Пробоподготовка предназначена для предварительной электрохимической обработки пробы с целью устранения мешающего влияния органических компонентов. Мешающее влияние органических соединений обусловлено двумя факторами: связыванием определяемых ионов в неэлектроактивные комплексы и адсорбцией на поверхности электрода.

Электрохимическая пробоподготовка состоит в электрохимическом и химическом окислении органических соединений хлором *in statu nascendi* и образующейся в растворе HClO по реакциям:



Узел пробоподготовки.

Предлагаются два вида электролизеров: с неразделенными и разделенными анодным и катодным пространствами. В первом случае за стадией окисления должна следовать стадия восстановления, необходимая для снижения окислительно-восстановительного потенциала среды, что необходимо для дальнейшего определения концентрации ионов металла в растворе. Во втором случае осложняющим обстоятельством является осаждение определяемого металла на катоде в стадии пробоподготовки, что может привести к потерям и не учитываемым погрешностям анализа. Специальные схемные решения позволяют устранить указанный эффект.

Узел измерений

Этот узел обеспечивает проведение анализа в две стадии: электрохимическое накопление определяемого элемента в виде металла или соединения на рабочем электроде и собственно измерение. Задаются потенциал накопления, время накопления. В электронном блоке заложена специальная стадия электрохимической регенерации поверхности рабочего электрода. Алгоритм измерения построен так, что операция удаления кислорода из раствора

становится ненужной. Набор и значения параметров зависят от определяемого элемента и задаются согласно методикам с использованием соответствующей программы. В приборе заложено 8 программ.

В состав электрохимического блока входит магнитная мешалка с коллектором и набор электролизеров с электродами. В качестве электролизеров используются:

- ячейки с разделенными катодным и анодным пространствами для проведения пробоподготовки и измерений;
- ячейки с неразделенными анодным и катодным пространствами для пробоподготовки и измерений.
- ячейки с неразделенными анодным и катодным пространствами только для измерений.

Измерительная часть включает три электрода: вспомогательный - стеклоуглеродный, сравнения - хлорсеребряный и рабочий. В качестве рабочего предлагаются два типа электродов: импрегнированный графитовый и толсто пленочный графитовый электроды. Последние могут по желанию заказчика поставляться как модифицированные толсто пленочные графитовые электроды.

Преимущества предлагаемых ТОО "ИВА" рабочих электродов заключаются в следующем:

- они могут использоваться для определения амальгамообразующих элементов при введении соли ртути в раствор (в случае импрегнированных электродов) или в модифицирующий слой (в случае толсто пленочных модифицированных электродов);
- толсто пленочные графитовые и импрегнированные электроды применяются для определения Ni, Cr, Mn, Mo, As и т.д. без использования ртути и ее растворимых солей.

Регистрация и обработка аналитического сигнала осуществляется на персональном компьютере, для чего анализатор "ИВА" комплектуется специальным программным обеспечением, позволяющим сохранять в памяти зарегистрированные вольтамперные кривые, производить расчет концентраций, распечатывать полученные данные в виде протокола (рис.2, 3). Определение концентрации проводится по методу стандартных добавок. В ходе анализа регистрируются аналитические сигналы пробы и пробы с добавкой. В компьютер вводятся концентрация, объем стандартной добавки, объем анализируемой пробы и фона.

Протокол №1

Дата 29.4.1998
Время 13:46
Объект образец картофеля
Условия анализа
Навеска, г 5
Разведение, мл 50
Элемент - Cu

Кривая	Потенциал, В	Сигнал	Приращение	Мас. конц. мкг/л
Фон				
Проба	-0.246	1.543	1.543	22.275
Доб.1	-0.246	3.614	2.071	29.910
Доб.2				
Содержание: В пробе, мкг/л		27.844	0.500=	27.344;
В сухом продукте, мг/кг				0.273;

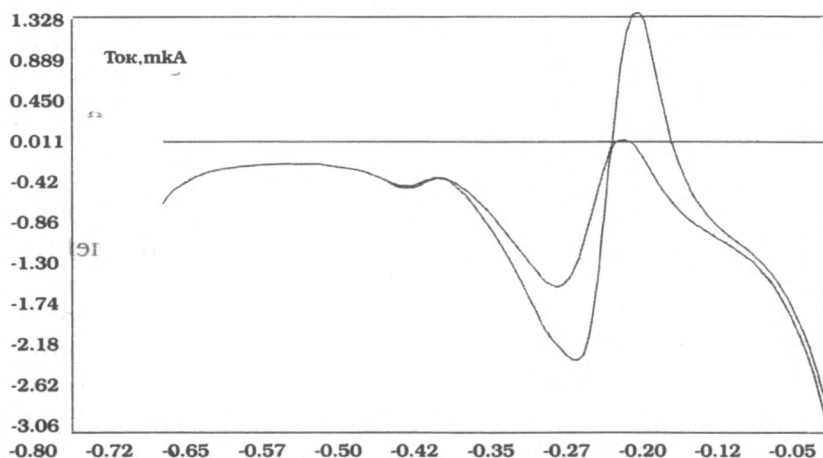


Рис.2. Протокол определения содержания меди в пробе картофеля

Протокол №2

Дата 29.4.1998
 Время 13:48
 Исполнитель
 Объект проба воды
 Условия анализа

Элемент - Pb

Кривая	Потенциал, В	Сигнал	Приращение	Мас.конц., мкг/л
Фон				
Проба	-0.439	8.353	8.353	12.411
Доб.1	-0.439	13.555	5.202	7.729
Доб.2				
Содержание: В пробе, мкг/л		15.902 -	0.500 =	15.402;

Элемент - Cd

Кривая	Потенциал, В	Сигнал	Приращение	Мас.конц., мкг/л
Фон				
Проба	-0.649	2.089	2.089	1.740
Доб.1	-0.649	4.408	2.320	1.932
Доб.2				
Содержание: В пробе, мкг/л		2.229 -	0.000 =	2.229;

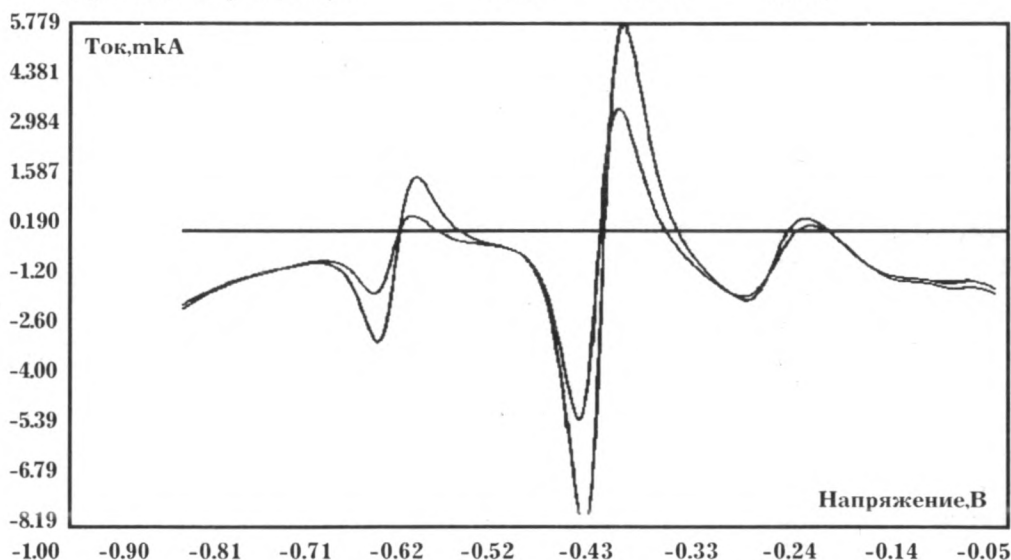


Рис.3. Протокол определения содержания свинца и кадмия в пробе сточной воды

Каждый анализатор "ИВА-ЗАК" метрологически аттестуется в Уральском научно-исследовательском институте метрологии и имеет специальное свидетельство.

Разработано большое количество методик анализа питьевых, природных, сточных вод, пищевых продуктов и продовольственного сырья, биологических объектов и т.д. Методики определения содержания Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Cr в питьевых, природных и сточных водах прошли метрологическую аттестацию в Уральском институте метрологии (Госстандарт России) и включены в

Госреестр методик количественного химического анализа и оценки состояния объектов окружающей среды. Разработаны и метрологически аттестованы методики определения содержания Cu, Pb, Cd, Zn, Sn в пищевых продуктах и продовольственном сырье. Диапазоны определяемых концентраций в различных объектах приведены в таблицах 1.2.

По заявкам потребителей возможна разработка и последующая аттестация методик анализа других интересующих заказчика элементов.

Таблица 1

Диапазон измеряемых концентраций и величины навесок (объемов жидких проб) для различных видов пищевых продуктов и пищевого сырья

Сырье и продукт	Элемент	Разложение по ГОСТ 26929-94 *		Мокрое озоление на установке кислотного разложения						
		Навеска, г Объем, см	Диапазон содер- жаний, мг/кг	Навеска, г Объем, см³	Диапазон содержаний, мг/кг					
Плоды, овощи и продукты их переработки Мясо и мясо птицы, консервы мясные, мясорастительные Печень и другие внутренние органы Яичный порошок.	Cu	5	0.2 - 100	0.25	0.4 - 400					
	Pb		0.02 - 5		0.1 - 100					
	Cd		0.01 - 5		0.1 - 100					
	Zn		2.5 - 250		10 - 500					
Жиры животные, растительные масла и продукты их переработки Зерно и продукты его переработки. Хлеб и хлебобулочные изделия Кондитерские изделия Молоко сухое, консервы молочные, сыры, творог	Cu	5	0.2 - 100		0.25					
	Pb		0.02 - 5							
	Cd		0.01 - 5							
	Zn		2.5 - 250							
Яйцо	Cu	10	0.1 - 50				0.25			
	Pb		0.01 - 2.5							
	Cd		0.005 - 2.5							
	Zn		1.25 - 125							
Моллюски, ракообразные, икра, морепродукты	Cu	2	0.5 - 250						0.25	
	Pb		0.05 - 12.5							
	Cd		0.025 - 12.5							
	Zn		6.25 - 625							
Молоко	Cu	5	0.2 - 100	5	0.02 - 20					
	Pb		0.02 - 5		0.005 - 5					
	Cd		0.01 - 5		0.005 - 5					
	Zn		2.5 - 250		0.5 - 25					
Алкогольные и без алкогольные напитки	Cu	25	0.04 - 20		0.25 - 0.5					
	Pb		0.004 - 1							
	Cd		0.002 - 1							
	Zn		0.5 - 50							
Консервированные продукты, расфасованные в жестяную тару **	Pb	0.5 ***	20 - 400		0.25 - 0.5	4 - 400				
	Sn					0.2 - 40				
Грибы, печень, почки и другие внутренние органы, кофе**	As	—	—	0.1	0.5 - 25					
Плоды, овощи и продукты их переработки, зерно, рыба**	As	—	—	0.25	0.2 - 10					
Молоко, алкогольные напитки**	As	—	—	5	0.01 - 0.5					
Безалкогольные напитки**	As	—	—	25	0.002 - 0.1					

* метрологически аттестованные УНИИМ г.Екатеринбург

** на аттестации

*** без пробоподготовки

Таблица 2

Метрологически аттестованные методики определения содержания токсичных металлов в природных, питьевых и сточных водах с использованием анализатора "ИВА"

Элемент	Пределы, мкг/л	Сертификация
Медь	0.5 - 2000	ПНД Ф 14.1:2:4.63-96
Свинец	0.2 - 2000	ПНД Ф 14.1:2:4.63-96
Кадмий	0.1 - 1000	ПНД Ф 14.1:2:4.63-96
Цинк	10 - 10000	ПНД Ф 14.1:2:4.64-96
Никель	1.0 - 2500	ПНД Ф 14.1:2:4.73-96
Хром	1.0 - 1000	ПНД Ф 14.1:2:4.72-96
Молибден	1.0 - 10000	на аттестации
Марганец	2.0 - 4000	на аттестации
Мышьяк	2.0 - 1000	на аттестации

От других вольтамперометрических приборов и полярографа ПУ-1 анализатор "ИВА-ЗАК" отличается следующим:

- исключено применение металлической ртути;
- предусмотрена электрохимическая регенерация поверхности твердофазных сенсоров;
- исключена стадия удаления растворенного кислорода;
- реализованы специальные алгоритмы анализа, позволяющие определять содержание меди, свинца, кадмия, цинка, никеля, марганца и др.;
- электрохимический блок пробоподготовки обеспечивает разрушение органических соединений пробы;

- комплектуются твердофазными сенсорами, в том числе разовыми толсто пленочными графитовыми и модифицированными графитовыми сенсорами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брайнина Х.З. Приборы и средства автоматизации. 1995. № 7. С.24-30.
2. Брайнина Х.З. Инверсионная вольтамперометрия твердых фаз. М.: Химия, 1972. 192 с.
3. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия, 1982. 264 с.
4. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия, 1988. 240 с.

* * * * *